

508, 775

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

23 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082973 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 25/06, 51/04, C08F 279/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03793
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-97705 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 克己 (YAMAGUCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒655-0039 兵庫県 神戸市垂水区 霞ヶ丘 4-5-40 Hyogo (JP). 角倉 護 (KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県 姫路市 網干区 浜田 1004-33 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 22 号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, NL).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMPACT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: An aromatic vinyl resin composition which is transparent and has impact resistance. It is an impact-resistant thermoplastic resin composition comprising (A) 5 to 50 parts by weight of a graft copolymer and (B) 95 to 50 parts by weight of a thermoplastic resin comprising an aromatic vinyl polymer having a syndiotactic structure, wherein the graft copolymer (A) is one obtained by polymerizing 60 to 15 wt.% monomer mixture (d) comprising 20 to 100 wt.% aromatic vinyl monomer in the presence of 40 to 85 wt.% latex-form rubber particles (c) having an average particle diameter of 3,000 to 20,000 Å obtained by aggregating and enlarging latex-form rubber particles (a) having an average particle diameter of 3,000 Å or smaller by adding thereto 0.1 to 15 parts by weight (on solid basis) of an acid-group-containing copolymer latex (b) obtained by polymerizing a monomer mixture comprising 5 to 25 wt.% unsaturated carboxylic acid and 95 to 75 wt.% monomer copolymerizable with the unsaturated carboxylic acid, per 100 parts by weight (on solid basis) of the particles (a).

(57) 要約: 透明な耐衝撃性を有する芳香族ビニル系樹脂組成物を得る。(A) グラフト共重合体 5～50 重量部と (B) シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を含む熱可塑性樹脂 95～50 重量部とからなる樹脂組成物であって、グラフト共重合体 (A) が、平均粒子径 3000 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 (a) 100 重量部 (固形分) に対して、不飽和カルボン酸 5～25 重量%と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%とからなる単量体混合物を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス (b) 0.1～15 重量部 (固形分) を加えて、凝集肥大させて得られる平均粒径 3000～20000 Å のラテックス状ゴム粒子 (c) 40～85 重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体 20～100 重量%を含む単量体混合物 (d) 60～15 重量%を重合させて得られる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物である。

WO 03/082973 A1

明 細 書

耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、透明な耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体のもつ優れた耐熱性および力学特性を損なうことなく、耐衝撃強度を付与してなる剛性、耐熱性、耐衝撃性および加工性のバランスの優れた樹脂組成物に関する。本発明の樹脂組成物は、たとえば自動車部品、各種電子機器部品などの様々な用途に適する。

背景技術

熱可塑性樹脂の中でも、芳香族ビニル系樹脂は用途の上で大きな比率を占めている。その中でもシンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂は、そのポリマー鎖の立体規則性に基づく結晶性を有し、芳香族ビニル系樹脂のもつ種々の優れた特性に加えて、結晶構造に基づく優れた耐熱性、剛性などを有するエンジニアリングプラスチックである。しかしながら、その耐衝撃性は、市場要求に対して充分でないのが実状である。そのため、各種の方法で耐衝撃強度を向上させる手段が講じられる。

たとえば、特許第2092170号明細書においては、シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂に対して、ゴム状弾性体をブレンドすることにより耐衝撃性を改良する技術が開示されている。また、たとえば特許第3080752号明細書、特開平7-48487号公報のように、シンジオタクチックポリスチレン樹脂に対して、反応性基を有する特定の重合体と、ゴム弾性体、さらに場合によっては相溶化剤などの成分を併用するという

技術が開示される。しかしながら、これらの方法は、多数の成分の配合制御が必要であり、簡便であるとは言い難い。また、ゴム成分の使用量が多くなると弾性率、剛性などの低下を来たしやすく、結果としてゴム使用量が制限されるとともに、加工条件によりゴム成分の分散状態に変動を生じやすいという欠点がある。

さらに、特許第2683035号明細書においては、アクリル酸ブチル、ブタジエンなどをゴム成分とし、それらの存在下に共重合可能なビニル系単量体などを乳化重合させて得られる、いわゆるメタクリル酸メチルーアクリルスチレン（MAS）樹脂、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン（ABS）樹脂などのコア－シェル型グラフト共重合体の添加が可能であることが記載されている。しかしながら、これらのグラフト共重合体を添加するにあたり、粒子径範囲が示されているものの、好適な粒子径調整方法、組成などについては何ら具体的な開示はなされておらず、実用上満足できるレベルまで耐衝撃強度を改良するには不十分であった。

本発明は以上のような状況から、対象とするシンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系樹脂のもつ耐熱性を損なうことなく、耐衝撃強度を付与してなる耐衝撃性シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体に対して、特定のゴム粒子肥大法を用いて製造され、所定の粒子径を有するグラフト共重合体を添加することにより、耐熱性を著しく低下させることなく効果的に耐衝撃強度を改良させるものである。

すなわち、本発明は、（A）グラフト共重合体5～50重量部と（B）シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を含む熱可塑性樹

脂 95～50 重量部とからなる樹脂組成物であって、
グラフト共重合体 (A) が、平均粒子径 3000 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 (a) 100 重量部 (固形分) に対して、不飽和カルボン酸 5～25 重量%と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%とからなる単量体混合物を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス (b) 0.1～15 重量部 (固形分) を加えて、凝集肥大させて得られる平均粒径 3000～20000 Å のラテックス状ゴム粒子 (肥大ゴム粒子) (c) 40～85 重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体 20～100 重量%を含む単量体混合物 (d) 60～15 重量%を重合させて得られる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

平均粒子径 3000 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 (a) は、共役ジエン系単量体および炭素数が 1～12 の有機基を有するアクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体 50～100 重量%を含む単量体混合物を重合して得られる平均粒子径 500～3000 Å のラテックス状ゴム粒子であることが好ましい。

酸基含有共重合体ラテックス (b) が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸 5～25 重量%と、該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%とを共重合させてなることが好ましい。

酸基含有共重合体ラテックス (b) の不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体が、アルキル基の炭素数が 1～12 であるアクリル酸アルキル 5～30 重量%、アルキル基の炭素数が 1～12 であるメタクリル酸アルキル 20～80 重量%、およびその他のビニル系単量体 0～40 重量%を含むことが好ましい。

酸基含有共重合体ラテックス (b) が、前記単量体混合物全量のうち、先に、不飽和カルボン酸低含量の単量体混合物 (b-1) 5～90 重量%

を重合させたのち、不飽和カルボン酸高含量の単量体混合物（b-2）95～10重量%を重合させたものであることが好ましい。

ラテックス状ゴム粒子（c）の存在下に重合させる単量体混合物（d）が、芳香族ビニル系単量体40～99重量%と、（メタ）アルキル酸エステルおよびシアン化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体1～60重量%とからなることが好ましい。

熱可塑性樹脂（B）が、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを含む熱可塑性樹脂であることが好ましい。

また、前記耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤および顔料からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加物0.01～100重量部を添加してなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

<グラフト共重合体（A）>

本発明で使用されるゴム成分は、平均粒子径3000Å以下のラテックス状ゴム粒子（a）であり、好ましくは500～3000Å、より好ましくは500～2500Å、さらに好ましくは500～2000Åである。これらの範囲内で強度改善効果が大きくなる傾向がある。

ゴム成分の種類については、とくに制限はないが、共役ジエン系単量体および炭素数が1～12の有機基を有するアクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体50～100重量%、共重合可能なビニル系単量体0～50重量%、架橋性単量体0～3重量%および連鎖移動剤0～3重量%からなる単量体混合物を共重合させたものが好ましい。

共役ジエン系単量体の代表的なものは、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの各種ブタジエン置換体がある。また、炭素数が1～12の

有機基を有するアクリル酸エステルとは、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどがある。とくに炭素数1~12の有機基を有するアクリル酸エステルが好ましい。有機基の炭素数が12をこえると重合速度が低下し、重合転化率が上がりにくくなる傾向がある。これらの単量体は50~100重量%、好ましくは70~100重量%使用される。50重量%未満ではゴムとしての性能が低下し、最終生成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。これらは単独で、または2つ以上を組合せて使用することができる。

また、共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンなどの芳香環を有するビニル系単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニルが挙げられる。これらは単独または2つ以上組合せて使用することができる。これらの単量体は、0~50重量%、好ましくは0~30重量%使用される。50重量%をこえるとゴムとしての性能が低下し、最終生成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。

つぎに、このようなゴム成分の調製に使用可能な架橋性単量体としては、分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、たとえば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、エチレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。また、使用可能な連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどが挙げられる。これらは必要に応じて使用されるが、いずれも0~3重量%、とくには0~1.5重量%使用されることが望ましい。3重量%をこえると最終生成

物の耐衝撃性が低下する傾向がある。

これらの単量体を使用して調製されるラテックス状ゴム粒子（a）に対して、不飽和カルボン酸と、これと共重合可能な単量体とからなる単量体混合物を共重合させてなる酸基含有共重合体、好ましくはラテックス状の酸基含有共重合体を加えて凝集肥大することにより、ラテックス状肥大ゴム粒子（c）を得る。このラテックス状肥大ゴム粒子（c）の平均粒子径は3000～20000 Åであり、好ましくは3200～18000 Å、さらに好ましくは3500～15000 Åである。平均粒径が3000 Å未満ではシンジオタクチック芳香族ビニル系重合体の耐衝撃性を改善する効果が不十分となる傾向があり、また、低速変形時においても伸びが不十分となり、降伏点を示さなくなるなど、潜在的な強度が不足する傾向がある。また、平均粒径が20000 Åをこえると、ラテックスの安定性が低下するために、製造中にラテックスの崩壊を来し、凝塊物の生成が多くなる傾向がある。

ゴム粒子の平均粒径肥大に用いる酸基含有共重合体ラテックス（b）について、酸基含有共重合体は、不飽和カルボン酸5～25重量%と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体95～75重量%とを共重合して得られる共重合体であり、そのラテックス状のものが好ましく用いられる。酸基含有共重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸5～25重量%、アルキル基の炭素数が1～12である少なくとも1種のアクリル酸アルキル5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12である少なくとも1種のメタクリル酸アルキル20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不飽和結合を有する単量体0～40重量%からなる単量体混合物を重合させてなるものが好ましい。

さらに、使用される不飽和カルボン酸としては、実用性の点からアクリ

ル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物が好ましく、不飽和カルボン酸の割合は5～25重量%、より好ましくは10～25重量%である。5重量%未満では肥大能力が低下する傾向があり、25重量%をこえると、多量の凝塊物が生成したり、ラテックスの増粘が起こる傾向がある。

また、アクリル酸アルキルとしては、アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸エステルがあり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどが挙げられる。とくにアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。アルキル基の炭素数が12をこえると重合速度が低下し、重合転化率が上がりにくくなる傾向がある。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アクリル酸アルキルの割合は5～30重量%、好ましくは10～30重量%である。5%未満では肥大能力が低下する傾向があり、30重量%をこえると酸基含有共重合体ラテックス製造時の凝塊物が多くなる傾向がある。

また、メタクリル酸アルキルとしては、メタクリル酸と炭素数1～12の直鎖あるいは側鎖を有するアルコールのエステルであって、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどがある。とくにアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。アルキル基の炭素数が12をこえると重合速度が低下し、重合転化率が上がりにくくなる傾向がある。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。メタクリル酸アルキルの割合は20～80重量%、好ましくは25～75重量%であり、この範囲外では肥大能力が低下する傾向がある。

これらと共重合可能なビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの分子内に2つ以上の重合性官能基を有するような単量体があげられる。これらは1種または2種以上組み合

わせて使用される。これらの共重合可能なビニル系単量体の割合は、0～40重量%、好ましくは0～35重量%である。40重量%をこえると肥大能力が低下する傾向がある。

また、必要に応じてn-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤0～3重量%を使用することができる。連鎖移動剤の量が3重量%をこえると酸基含有重合体ラテックスの肥大能力が低下したり、肥大時のラテックスの安定性が低下し、凝塊物量が増加する傾向がある。

肥大能力に優れる点で、前記単量体混合物（合わせて100重量%）により酸基含有共重合体ラテックス（b）を重合させるに際し、先に、不飽和カルボン酸低含量の単量体混合物（b-1）5～90重量%、好ましくは10～70重量%を重合させた後、不飽和カルボン酸高含量の単量体混合物（b-2）95～10重量%、好ましくは90～30重量%（単量体混合物の残部）を重合させることが好ましい。ここで、不飽和カルボン酸低含量とは、単量体混合物（b-1）中の不飽和カルボン酸単量体含有量が、単量体混合物（b-2）中の不飽和カルボン酸単量体含有量よりも低いことをいう。また、不飽和カルボン酸高含量とは、単量体混合物（b-2）中の不飽和カルボン酸単量体含有量が、単量体混合物（b-1）中の不飽和カルボン酸単量体含有量よりも高いことをいう。前記単量体混合物（b-1）中の不飽和カルボン酸単量体含有量 α と前記単量体混合物（b-2）中の不飽和カルボン酸単量体含有量 β との重量比率 α/β は、0～0.75の範囲となるよう重合させることが、肥大能力の点から好ましい。とくに好ましくは、 α/β は0～0.5である。さらに不飽和カルボン酸高含量の単量体混合物（b-2）を重合させる場合、肥大能力の点から、単量体混合物（b-2）中の不飽和カルボン酸含量 β が10重量%以上であることが好ましく、とくに15重量%以上であることが好ましい。

なお、酸基含有共重合体ラテックス（b）の粒子径は500～3000 Åが好ましく、より好ましくは700～2000 Åである。500 Å未満では肥大能力が弱い傾向があり、3000 Åをこえると肥大後のゴムの粒子径分布に未肥大のものが多くなり品質低下をきたす傾向がある。

ラテックス状ゴム成分（a）は、前記酸基含有共重合体ラテックス（b）により平均粒径3000～20000 Å、好ましくは3000～10000 Å、さらに好ましくは3500～9000 Åに肥大される。肥大ゴム粒子（c）の平均粒径が3000 Å未満では最終生成物の耐衝撃性が低下し、20000 Åをこえると肥大時またはグラフト重合時のラテックスの安定性が低下し、凝塊物量が増加する傾向がある。

このとき、酸基含有共重合体ラテックス（b）は、肥大前のラテックス状ゴム粒子（a）100重量部に対して、固形分量で0.1～15重量部使用する。0.1重量部未満では未肥大のゴム粒子の量が多くなり、目的とする平均粒径に肥大させることができない傾向がある。また、15重量部をこえると平均粒径の制御が困難であり、また、最終生成物の物性を低下させる傾向がある。さらに未肥大のジエン系ゴムの量が少なく、かつ肥大ゴム粒子の平均粒径が比較的均一で安定的に得られるという点から、0.5～5重量部の使用が実用的である。

つぎに、重合、あるいは重合後肥大により得られたラテックス状肥大ゴム粒子（c）を用いて目的とするグラフト共重合体（A）を調製するには、該肥大ゴム粒子（c）40～85重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体20～100重量%と、その他のビニル系単量体80～0重量%とからなる単量体混合物（d）60～15重量%（凝集粒径肥大ゴム粒子と合わせて100重量%）を重合させて得られる。

芳香族ビニル系単量体としては、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。これらは単独

あるいは2種以上を組み合わせることが可能である。これらの芳香族ビニル系単量体は、肥大ゴム粒子(c)の存在下、重合する単量体混合物全体の20～100重量%、好ましくは30～100重量%、より好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは40～99重量%の割合で使用する。芳香族ビニル系単量体の比率が20重量%未満の場合、グラフト共重合体とシンジオタクチック芳香族ビニル重合体との親和性が不足するため、熔融加工の際にグラフト共重合体の分散不良などを来し、耐衝撃性の付与が充分でない傾向がある。また、低速変形時においても伸びが不十分となり、降伏点を示さなくなるなど、潜在的な強度が不足する傾向がある。

また、その他のビニル系単量体としては、たとえば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジルなどメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニルが挙げられるが、これらに限定されない。なお、これらは、単独または2つ以上組合せて使用することができる。これらの単量体は、重合する単量体全体の0～80重量%、好ましくは0～70重量%、より好ましくは0～60重量%の割合で使用する。これらの単量体の割合が80重量%をこえると、グラフト共重合体とシンジオタクチック芳香族ビニル系重合体との親和性が不足する傾向がある。なお、前記その他のビニル系単量体として、前記メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体を、単量体全体の1～60重量%使用することが好ましい。

＜シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂（Ｂ）＞

本発明で使用するシンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂（Ｂ）とは、芳香族ビニル系重合体の芳香族性基側鎖について主にシンジオタクチック構造を有しており、それ由来する結晶性を有する芳香族ビニル系重合体を５０重量％以上、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは９０～１００重量％含有する熱可塑性樹脂（Ｂ）である。芳香族ビニル系重合体が５０重量％未満では、シンジオタクチック芳香族ビニル重合体が本来有する結晶性を阻害し、最終生成物の耐熱性や剛性などの物性が低下する傾向がある。

この芳香族ビニル系重合体において、芳香族性基側鎖における立体構造は、シンジオタクチック比率がダイアッドで９０％以上、特には９５％以上であることが好ましい。シンジオタクチック比率が９０％未満では、シンジオタクチック構造に基づく結晶性が低下し、耐衝撃性や剛性などの物性が低下する傾向がある。

本発明で使用する熱可塑性樹脂（Ｂ）を構成するシンジオタクチック芳香族ビニル系重合体の主成分として使用される芳香環を有するビニル系単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、プロモスチレンなどの各種芳香核置換スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル基置換スチレンがあげられる。これらは、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体中において８０重量％以上、好ましくは９０～１００重量％の比率で使用される。芳香族ビニル系単量体が８０重量％未満では、シンジオタクチック芳香族ビニル重合体が本来有する結晶性を低下し、耐熱性や剛性などの物性が低下する傾向がある。

また、このようなシンジオタクチック芳香族ビニル系重合体に対して、その物性を損なわない範囲において、種々の特性を付与する目的で各種の

熱可塑性重合体を併用することが可能である。このような重合体としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ビスフェノールAポリカーボネートなどのポリカーボネート、ポリ2, 6-ジメチルフェニレンオキシドに代表されるポリフェニレンエーテル、エポキシ基、カルボキシル基などで変性したオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などの変性樹脂、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、スチレン-オレフィン共重合体、スチレン-ジエン共重合体、スチレン-オレフィン-ジエン共重合体などのスチレン系重合体あるいはそのエポキシ基またはカルボキシル基変性体などが挙げられる。これらは、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体のもつ結晶性、さらに、これに基づく耐熱性、剛性などの特性を損なわない範囲で使用するべきである。通常は、熱可塑性樹脂(B)の全体量のうち50重量%以下、好ましくは30重量%以下の範囲にて使用されることが望ましい。

<耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物>

つぎに、本発明の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物を製造するためには、前述の肥大ゴム粒子にビニル系単量体を乳化重合させて得られるグラフト共重合体(A)5~50重量部と、シンジオタクチック芳香族系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(B)95~50重量部とを熔融混練して混合物を得る。好ましくは、グラフト共重合体(A)が5~30重量部、熱可塑性樹脂(B)が95~70重量部である。グラフト共重合体(A)が5重量部未満で、熱可塑性樹脂(B)が95重量部をこえると、最終生成物の耐熱性が低下する傾向があり、グラフト共重合体(A)が50重量部をこえ、熱可塑性樹脂(B)が50重量部未満では、シンジオタクチック芳香族ビニル重合体の本来有する耐熱性、剛性などの特性が、最終生成物から損なわれる傾向がある。

本発明の樹脂組成物を製造する際、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、

難燃剤、帯電防止剤、滑剤、顔料などの添加物を添加することができる。無機充填剤としては、たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、二酸化チタン、チタン酸カリウムなどのミネラルウィスカー、炭酸カルシウム、粘土、シリカなどがあげられる。酸化防止剤としては、たとえば、ヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの各種酸化防止剤があげられる。難燃剤としては、たとえば、臭素系、塩素系、リン系、ケイ素系などの各種難燃剤があげられる。滑剤としては、たとえば、オレフィン系、エステル系などの各種滑剤があげられる。

これらの添加剤は、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体の長所を補強するか、あるいは損なわない程度に使用することができる。通常使用される量は、添加物の種類に応じて異なるが、グラフト共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）との合計量100重量部に対して、好ましくは0～100重量部、より好ましくは0.01～100重量部、さらに好ましくは0.01～60重量部の範囲で使用される。

前述のようにして得た溶融混練物を用いて、押出成形や射出成形などにより成形品を製造することができる。

以下に本発明の組成物を、実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

（1）ブタジエンスチレンゴムの重合

100リットル耐圧重合機中に、水200重量部、過硫酸カリウム0.2重量部を入れて攪拌し、十分にチッ素置換を行なって酸素を除いた。つぎに、オレイン酸ナトリウム1重量部、ロジン酸ナトリウム2重量部およびブタジエン75重量部、スチレン25重量部を系中に投入し、60℃に昇温して重合を開始した。重合は12時間で終了した。重合転化率は96%、ゴムラテックスの平均粒径は860Åであった。なお、平均粒子径の

測定は、以下の測定も含めて日機装（株）製マイクロトラック粒度分析計モデル9230UPAを用いて行なった。

（２）酸基含有共重合体ラテックスの重合

８リットル重合機に、水２００重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム０．５重量部を入れて攪拌し、チッ素を流しながら、７０℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート０．３重量部、硫酸第一鉄０．００２５重量部、エチレンジアミン四酢酸０．０１重量部を添加し、数分後にメタクリル酸ブチル２重量部、アクリル酸ブチル２．３重量部、メタクリル酸２重量部、ｔードデシルメルカプタン０．１２５重量部、クメンハイドロパーオキサイド０．０２５重量部の混合物を、定量ポンプを用いて２０重量部／時の速度で連続的に滴下した。前記混合物追加後、重合転化率が使用する単量体全体の２６．５重量％の時点で、さらにメタクリル酸ブチル５．８重量部、アクリル酸ブチル２重量部、メタクリル酸１．３重量部、ｔードデシルメルカプタン０．３重量部、クメンハイドロパーオキサイド０．０８重量部の混合物を、同様に２０重量部／時で滴下し、滴下終了後１．５時間目に重合を終了した。重合転化率は９９．７重量％、平均粒径は１０５０Å、固形分濃度は３３％、ｐＨは２．８であった。

（３）肥大ゴムの調製

８リットル重合機中に、工程（１）で製造したブタジエンスチレンゴム１００重量部（固形分）、水２０重量部を入れ、攪拌下でチッ素を流しながら６０℃まで昇温した。水酸化ナトリウム０．１重量部、工程（２）において重合した酸基含有共重合体のラテックス３重量部（固形分）を添加し、１時間攪拌を続け、ブタジエンスチレンゴムを肥大させた。水２００重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４重量部を入れ、さらに３０分間攪拌し、肥大を終了させた。平均粒径６６００Åのブタジエン系肥大ゴムが得られた。

(4) 肥大ゴムのグラフト共重合

8 リットル重合機中に、工程 (3) で得られたブタジエンスチレン肥大ゴム 70 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌下でチッ素流入をしながら 60℃ まで昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.18 重量部、硫酸第一鉄 0.001 重量部、エチレンジアミン四酢酸 0.004 重量部を添加し、メタクリル酸メチル 12 重量部、スチレン 18 重量部よりなる単量体の混合物 30 重量部に、 α -ブチルヒドロパーオキシド 0.2 重量部を添加し、定量ポンプを用いて 10 重量部/時の速度で連続的に重合機中に滴下した。単量体混合物追加中にラテックスの安定性を保つ目的で、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.2 重量部を 1 時間おきに 4 回重合機中に加えた。単量体混合物追加終了後、さらに 1 時間攪拌し、重合を完了させた。重合転化率は 96 重量%、ラテックスの平均粒径は 7600 Å であった。ラテックスに、ジラウリルー 3, 3'-チオジプロピオネート (DLTP) および 2, 6-ジ- α -ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を、各 0.5 重量部添加後、塩化カルシウム 5 重量部を添加して塩析させ、90℃ に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。

(5) 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物の製造

工程 (4) で製造したグラフト共重合体 20 重量%と、シンジオタクチックポリスチレン樹脂 (ダウケミカル社製の QUESTRA QA102) 80 重量%および、グラフト共重合体とポリスチレン樹脂 100 重量部に対してヒンダードフェノール系安定剤 (チバスペシャルティケミカル社製 Irganox 1010) 0.3 重量部を混合し、(株) 日本製鋼所製の同方向 2 軸押出機 TEX44SS を用いて、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物のペレットを作製した。さらに、このペレットから、ファナック (株) 製の 100B 型射出成形機を用いて、126×12×6

mmのバー状成形体を射出成形後、長さ方向の両端をカットし、 $63 \times 12 \times 6$ mm寸法のアイゾット衝撃試験用および引張試験用の試験片を成形した。アイゾット衝撃試験用試験片は、さらに、ASTM D-256準拠し、ノッチングマシンにてノッチ加工を施した。

(6) 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物の物性評価

工程(5)で製造したシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物の成形品について、ASTM D-256に従いアイゾット衝撃強度を測定することにより、耐衝撃性を評価した。耐熱変形温度(HDT)はJISK-K-7207Aの18.6 kg荷重に準じ、引張降伏点強度はJISK-K-7113に従って測定した。これらの結果を表1に示す。

実施例2

実施例1の工程(1)においてスチレンを使用せず、ブタジエン100重量部を使用したほかは、実施例1と同様にして実施した。得られたブタジエンゴムの粒子径は780 Å、得られた肥大ゴムの粒子径は6900 Åであった。実施例1と同様に物性評価した結果を、実施例2として表1に示す。

実施例3

実施例1の工程(3)において、酸基含有共重合体ラテックスを1.8重量部(固形分)使用したほかは、実施例1と同様にして実施した。得られた肥大ゴムの粒子径は9700 Åであった。実施例1と同様に物性評価した結果を、実施例3として表1に示す。

実施例4

8リットル重合機に、水200重量部、n-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム0.3重量部を入れて攪拌し、チッ素を流しながら、60℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18重量部、硫酸第一鉄0.001重量部、エチレンジアミン四酢酸0.004重量部

を添加し、アクリル酸ブチル5重量部、メタクリル酸アリル0.05重量部を添加し、数分後にクメンハイドロパーオキサイト0.03重量部を添加した。30分後に炭酸ナトリウム0.5重量部を添加後、アクリル酸ブチル6.5重量部、メタクリル酸アリル0.65重量部、オレイン酸0.6重量部、クメンハイドロパーオキサイト0.15重量部の混合物を、定量ポンプを用いて20重量部/時の速度で連続的に滴下した。前記混合物追加終了の20分後、クメンハイドロパーオキサイト0.05重量部を添加して1時間攪拌し、重合を完結させた。得られたアクリルゴム粒子の粒子径は900 Åであった。

得られたゴム粒子を用い、実施例1と同様にして酸基含有共重合体ラテックスによる肥大を行なった。得られた肥大ゴムラテックスの粒子径は4200 Åであった。さらに実施例1と同様にグラフト重合を行ない、グラフト共重合体を得た。得られた共重合体ラテックスに塩化カルシウム5重量部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。実施例1と同様に物性評価した結果を、実施例4として表1に示す。

比較例1

実施例1の工程(1)で得られたブタジエーン-スチレンゴム70重量部の存在下に、酸基含有共重合体ラテックスによる肥大なしに、硫酸ナトリウム2.5重量部を添加し、メタクリル酸メチル12重量部、スチレン18重量部を重合して平均粒子径1900 Åのグラフト共重合体を得た。実施例1と同様に物性評価した結果を、比較例1として表1に示す。

比較例2

実施例1の工程(1)で得られたブタジエーン-スチレンゴム70重量部の存在下に、酸基含有共重合体ラテックスによる肥大なしに、メタクリル酸メチル12重量部、スチレン18重量部を重合し、粒子径が1050 Å

のグラフト共重合体を得た。そののちは実施例 1 と同様に実施した。

比較例 3

実施例 1 の工程 (4) のグラフト共重合において、メタクリル酸メチル 27 重量部、スチレン 3 重量部を重合したほかは、実施例 1 と同様に実施した。

比較例 4

(1) アクリル酸エステルゴムおよびそのグラフト共重合体の調製

8 リットル重合機に、水 200 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.03 重量部を入れて攪拌し、チッ素を流しながら、75℃に昇温した。アクリル酸ブチル 5 重量部、メタクリル酸アリル 0.04 重量部を添加し、数分後に過硫酸カリウム 0.1 重量部を添加した。30 分後にアクリル酸ブチル 65 重量部、メタクリル酸アリル 0.65 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重量部の混合物を、定量ポンプを用いて 20 重量部/時の速度で連続的に滴下した。前記混合物追加終了後、過硫酸カリウム 0.05 重量部を添加した。1 時間後、さらにスチレン 10 重量部、メタクリル酸メチル 20 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.3 重量部の混合物を、同様に 20 重量部/時の速度で滴下し、滴下終了後 1.5 時間目に重合を終了した。重合転化率は 99.7 重量%、平均粒径は 4300 Å、固形分濃度は 32% であった。ラテックスに塩化カルシウム 5 重量部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。

(2) 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物の製造

実施例 1 の工程 (5) と同様に実施して、アイゾット衝撃強度、耐熱変形温度および引張降伏点強度測定用の試験片を成形した。

(3) 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物の物性評価

実施例 1 の工程 (6) と同様にして物性評価した結果を、比較例 4 とし

て表 1 に示す。

比較例 5

市販のブチルアクリレートゴム・メチルメタクリレートグラフト構造を有するコアシェル型耐衝撃性改質剤（ローム・アンド・ハース社製 EXL 2330、成形体より切出した超薄切片の酸化オスミウム染色後の透過型電子顕微鏡観察による粒子径 4000 Å、ゴム粒子は酸基含有共重合体ラテックスを用いて粒径肥大していない）を使用し、実施例 1 と同様に物性評価した。比較例 5 として表 1 に示す。

比較例 6

シンジオタクチックポリスチレン樹脂にグラフト共重合体を添加せずに、そのまま使用して実施例 1 と同様に測定した。

表 1

		グラフト共重合体 (A)						物性評価			
		ゴム粒子(a)		酸基含有 ラテックス(b)		肥大ゴム粒子(c)		単量体 混合物(d)	アイゾット 衝撃強度 (KJ/m ²)	耐熱変 形温度 (°C)	降伏点 強度 (Mpa)
組成 (重量部)	粒径 (Å)	添加部数 (重量部)	粒径 (Å)	仕込み比 (重量部)	組成 (重量部)						
実 施 例	1	Bd 75 St 25	860	3.0	6600	70	MMA 12 St 18	6.0	90.3	51	
	2	Bd 100	780	3.0	6900	70	MMA 12 St 18	6.5	90.0	50	
	3	Bd 75 St 25	860	1.8	9700	70	MMA 12 St 18	7.0	90.0	49	
	4	BA 100 AMA 1	900	3.0	4200	70	MMA 12 St 18	5.0	90.7	52	
比 較 例	1	Bd 75 St 25	860	—	1900	70	MMA 12 St 18	1.3	91.0	— ¹⁾	
	2	Bd 75 St 25	860	—	—	70	MMA 12 St 18	1.0	91.2	— ¹⁾	
	3	Bd 75 St 25	860	3.0	6600	70	MMA 27 St 3	2.1	90.1	— ¹⁾	
	4	BA 100 AMA 1	4300	—	—	70	MMA 20 St 10	1.9	89.6	— ¹⁾	
	5	BA ²⁾	4000	—	—	—	MMA ²⁾	1.8	90.0	— ¹⁾	
	6	—	—	—	—	—	—	0.9	98.0	— ¹⁾	

Bd: ブタジエン、St: スチレン、BA: アクリル酸ブチル、AMA: メタクリル酸アリル、MMA: メタクリル酸メチル

1) 降伏点を示さず破断した

2) BA/MMAグラフト共重合体であるが、市販品のため詳細な重量比率は不明

産業上の利用可能性

本発明の耐衝撃性熱可塑性樹脂によれば、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体に、酸基含有共重合体ラテックスによる肥大ゴム粒子のグラフト共重合体を添加することにより、シンジオタクチック芳香族ビニル系重合体の耐熱性を保持しながら、従来品よりもすぐれた耐衝撃強度を有する成形品を与えることができる。

請求の範囲

1. (A) グラフト共重合体 5～50 重量部と (B) シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を含む熱可塑性樹脂 95～50 重量部とからなる樹脂組成物であって、
グラフト共重合体 (A) が、平均粒子径 3000 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 (a) 100 重量部 (固形分) に対して、不飽和カルボン酸 5～25 重量%と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%とからなる単量体混合物を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス (b) 0.1～15 重量部 (固形分) を加えて、凝集肥大させて得られる平均粒径 3000～20000 Å のラテックス状ゴム粒子 (c) 40～85 重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体 20～100 重量%を含む単量体混合物 (d) 60～15 重量%を重合させて得られる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
2. 平均粒子径 3000 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 (a) が、共役ジエン系単量体および炭素数が 1～12 の有機基を有するアクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体 50～100 重量%を含む単量体混合物を重合して得られる平均粒子径 500～3000 Å のラテックス状ゴム粒子である請求の範囲第 1 項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
3. 酸基含有共重合体ラテックス (b) が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸 5～25 重量%と、該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%とを共重合させてなる請求の範囲第 1 項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
4. 酸基含有共重合体ラテックス (b) の不飽和カルボン酸と共重合可能

- な単量体が、アルキル基の炭素数が1～12であるアクリル酸アルキル5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12であるメタクリル酸アルキル20～80重量%、およびその他のビニル系単量体0～40重量%を含む請求の範囲第1項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
5. 酸基含有共重合体ラテックス (b) が、先に、不飽和カルボン酸低含量の単量体混合物 (b-1) 5～90重量%を重合させたのち、不飽和カルボン酸高含量の単量体混合物 (b-2) 95～100重量%を重合させたものである請求の範囲第1項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
6. ラテックス状ゴム粒子 (c) の存在下に重合させる単量体混合物 (d) が、芳香族ビニル系単量体40～99重量%と、(メタ) アルキル酸エステルおよびシアン化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体1～60重量%とからなる請求の範囲第1項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
7. 熱可塑性樹脂 (B) が、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを含む熱可塑性樹脂である請求の範囲第1項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。
8. 請求の範囲第1項記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤および顔料からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加物0.01～100重量部を添加してなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L25/06, C08L51/04, C08F279/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0318793 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 07 June, 1989 (07.06.89), Claims & JP 01-292049 A Claims & US 5395890 A & AU 8825607 A & DE 3852991 G & ES 2070844 T3 & FI 8805632 A & CN 1034743 A & CA 1336624 C & RU 2033416 C1 & KR 9410824 B1	1-8
Y	JP 04-2796476 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 October, 1992 (05.10.92), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2003 (04.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-047386 A (Kaneka Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims (Family: none)	1-8
Y	WO 02/04559 A1 (KANEKA CORP.), 17 January, 2002 (17.01.02), Claims & JP 2002-02566 A Claims & US 2002/0156183 A1 & EP 1312641 A1 & CN 1386127 A	1-8
Y	JP 2000-198902 A (Kaneka Corp.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. Nos. [0031] to [0038] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-001596 A (Kaneka Corp.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims; Par. Nos. [0023] to [0030]. (Family: none)	1-8
Y	JP 11-043578 A (Kaneka Corp.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims; Par. Nos. [0012] to [0025] (Family: none)	1-8
Y	JP 10-007873 A (Kaneka Corp.), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L 25/06、C08L 51/04、C08F 279/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L 1/00~101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 0318793 A1 (IDEMITSU KOSAN C O. LTD.) 1989. 06. 07, Claims & JP 01-292049 A, 特許請求の範囲 & US 53958 90 A & AU 8825607 A & DE 38529 91 G & ES 2070844 T3 & FI 8805 632 A & CN 1034743 A & CA 1336 624 C & RU 2033416 C1 & KR 941 0824 B1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹



4 J

3236

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) .. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-2796476 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 10. 05, 特許請求の範囲, 【0020】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-047386 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 02. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 02/04559 A1 (KANEKA CORP.) 2002. 01. 17, 請求の範囲, & JP 2002-020566 A, 特許請求の範囲 & US 2002/0156183 A1 & EP 1312641 A1 & CN 1386127 A	1-8
Y	JP 2000-198902 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 07. 18, 特許請求の範囲, 【0031】 ~ 【0038】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-001596 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 01. 07, 特許請求の範囲, 【0023】 ~ 【0030】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-043578 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999. 02. 16, 特許請求の範囲, 【0012】 ~ 【0025】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 10-007873 A (鐘淵化学工業株式会社) 1998. 01. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8